

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

16 MRT 2004

BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D - 7 APR 2004	
WIPO	PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 13 517.0

Anmeldetag: 25. März 2003

Anmelder/Inhaber: Atotech Deutschland GmbH, 10553 Berlin/DE

Bezeichnung: Lösung zum Ätzen von Kupferoberflächen
und Verfahren zum Abscheiden von Metall
auf Kupferoberflächen

IPC: C 23 F, H 01 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schrift

Lösung zum Ätzen von Kupferoberflächen und Verfahren zum Abscheiden von Metall auf Kupferoberflächen

Beschreibung:

5

Die Erfindung betrifft eine Lösung zum Ätzen von Kupfer oder einer Kupferlegierung sowie ein Verfahren zum Abscheiden von Metall auf eine zuvor mit der Lösung geätzten Oberfläche einer auf ein Substrat aufgetragenen Schicht aus Kupfer oder einer Kupferlegierung. Die Lösung und das Verfahren dienen vorzugsweise der Produktion von Schaltungsträgern, insbesondere Leiterplattenproduktion, oder in der Halbleitertechnik, sowie zur Produktion von Leadframes und Kontakten, beispielsweise Steckleistenkontakten, sowie Kontakte in Schaltern und Steckverbindern, Buchsen und Steckern.

15

Bei der Herstellung von Schaltungsträgern werden Kupferoberflächen u.a. mit einer Ätzlösung behandelt, wobei die Oberfläche von kontaminierenden Stoffen gereinigt oder für einen Folgeprozess vorbereitet wird. Hierbei wird ein Kupferabtrag von 1–2 μm angestrebt. In den Folgeprozessen werden anschließend organische oder metallische Schichten aufgebracht. Diese Schichten können verschiedene Funktionen erfüllen. Beispielsweise können metallische Schichten lötl- oder bondbare Bereiche bilden oder als Ätzresiste dienen. Je nach dem, welchen Zweck diese Schichten erfüllen, können sie permanent oder temporär auf der Kupferoberfläche verbleiben.

20

25

In jedem Fall ist die Bildung eines haftfesten Verbundes zwischen der behandelten Kupferoberfläche und der aufzubringenden Schicht notwendig, um ein Ablösen oder Abplatzen von Teilen der Oberflächenschicht zu vermeiden.

30

An der Oberfläche von Leadframes bei der Produktion von Halbleitern ist das Phänomen des Epoxy Bleed Out beobachtet worden, welches beispielsweise nach dem Einharzen des Chips auftritt, wobei überschüssiges Epoxidharz auf die außen liegenden Kontakte des Leadframes ausläuft („ausblutet“). An diesen Stellen kann dann keine galvanische Beschichtung mehr stattfinden.

Bekannte Ätzlösungen zum Anätzen von Kupferoberflächen für eine nachfolgende Metallisierung bestehen in der Praxis häufig aus wässrigen Lösungen von Alkali-peroxodisulfaten oder Wasserstoffperoxid jeweils in Kombination mit Schwefelsäure. Mit diesen Ätzmedien erzielt man ein Ätzbild mit Reustrauhigkeiten von 1-2 µm, wodurch eine Oberflächenvergrößerung gegenüber der geometrischen Oberfläche von bis zu 50 % entsteht. Diese Oberflächenvergrößerung ist auf die entstandene grobe Kupfertextur zurückzuführen.

Weitere bekannte Kupfer ätzende Medien sind Eisen(III)-salze, Hypochlorit und Kupfer(II)-salze in wässriger saurer oder alkalischer Lösung, die aber kaum zu oben geschilderter Anwendung herangezogen werden, da die Ätzwirkung zu stark ist und sie daher eher zu Differenzätzungen oder zur Totalentfernung von Kupfer vom Grundmaterial eingesetzt werden. Hierbei ist das Ätzbild ohne Belang, vielmehr muss auf den Unterätzbereich (Flankensteilheit) geachtet werden. Ein Angriff auf den Ätzresist muss vermieden werden, und die Regenerierbarkeit der Ätze (Rückgewinnung von Kupfer) soll problemlos möglich sein.

Die Zusammensetzung der Ätzlösung richtet sich u.a. auch nach der Art der aufzubringenden Schicht. So stellen metallische und organische Schichten jeweils unterschiedliche Anforderungen an die Struktur und Beschaffenheit der Kupferoberfläche.

Metallisch glänzende Kupferoberflächen sind für eine nachfolgende Beschichtung mit organischen Medien, wie Fotoresisten, Lötstoppmasken, und für das Verpressen von Multilayern nicht geeignet. Aus diesem Grund werden modifizierte Ätzen benutzt, um das Kupfer aufzurauen und gleichzeitig einen braunen bis schwarzen Kupfer(I)-Kupfer(II)-Oxidfilm zu bilden. In diesen Oxidfilm können sich die Haftsichten, wie Fotoresiste und Lötstoppmasken oder Epoxidharz, beim Verpressen verankern (US 6,036,758 A; EP 0 442 197 A2; EP 0 926 265 A1). Diese Ätzen enthalten Mineralsäuren, Alkansulfonsäuren, Gemische der genannten Säuren, Inhibitoren und bekannte Oxidationsmittel und sollen glatte Kupferflächen oxidieren und aufrauen. Sie sind jedoch ungeeignet für eine anschließende Metallisierung.

Durch die fortschreitende Miniaturisierung von Schaltungsträgern und insbesondere für Verfahren in der Halbleitertechnik sind neue Lösungen erforderlich. Galvanische Prozesse finden mehr und mehr Eingang in diesen Technikbereich, so auch die Verkupferung und Herstellung von Kupferleitbahnen auf Micro-Chips. In diesem Bereich werden polierte glänzende Oberflächen verlangt, welche eine Grundvoraussetzung für die Erstellung feiner Leiterstrukturen sind. Diese polierten Oberflächen können mit so genannten Ätz-(Polier)-Lösungen erzeugt werden. Derartige Lösungen sind beispielsweise aus EP 1 167 585 A2, US 2002/0022370 A1 und US RE 37,786 E bekannt und führen zu hochglänzenden Kupferoberflächen.

Diese Ätz-(Polier)-Lösungen weichen, abgesehen vom Oxidationsmittel, Wasserstoffperoxid oder Alkaliperoxodisulfat, in ihrer Zusammensetzung und ihrer Wirkung erheblich von den o.g. Ätzlösungen ab. Neben teilweise nicht unerheblichen Mengen abrasiver Stoffe (Siliziumdioxid-Aluminiumoxid-Ceroxid-Zirkoniumdioxid) zur Erhöhung der Abtragsraten sind viskositätserhöhende Stoffe (Polyalkohole, Polyethylenglykole etc.), organische Säuren (Aminoessigsäure, Amidoschwefelsäure, Oxalsäure, Citronensäure, Gluconsäure), anorganische Säuren und Inhibitoren (N-Methylformamid, Benzotriazol, Imidazol, Phenacetin, Thioharnstoff, Mercaptobenzthiazol) genannt.

Darüber hinaus variiert der pH-Wert der Lösungen vom schwach sauren bis stark alkalischen Bereich (9–14, 3–10, 5–8) und liegt damit deutlich über dem Wert üblicher Ätzen. Mit den genannten Lösungen werden ebenfalls Kupferoberflächen geätzt, angeätzt oder geglättet, wobei aber bestimmungsgemäß nur geringe Abtragsraten von 0,03–0,1 µm zum Polieren angestrebt werden. Höhere Abtragsraten können beispielsweise durch höhere Temperaturen und durch Zugabe von abrasiven Stoffen erzielt werden. Allerdings müssen dann auch mehr Komplexbildner zugegeben werden, um das oxidierte Kupfer in Lösung zu halten, da oxidiertes Kupfer wegen des hohen pH-Wertes nur durch den Einsatz von Komplexbildnern, wie beispielsweise EDTA oder NTA, in Lösung gehalten werden kann. Befindet sich zu viel Kupfer in der Ätzlösung, wird diese unbrauchbar.

In US 6,036,758 A wird eine Ätzlösung zur Oberflächenbehandlung von Kupfer beschrieben, die Wasserstoffperoxid und eine aromatische Sulfonsäure oder de-

ren Salz enthält. Zusätzlich enthält diese Ätzlösung u.a. eine anorganische Säure, besonders bevorzugt ist Schwefelsäure im Bereich zwischen 2-20 % (m/m), wobei ein Bereich von 5-10 % (m/m) als besonders bevorzugt angegeben wird.

5 Aus EP 1 167 482 A2 ist eine Ätz-(Polier)-Lösung bekannt, welche eine N-heterozyklische Verbindung, Wasserstoffperoxid und ein Salz der Dodecylbenzolsulfonsäure enthält. Die Lösung ist geeignet für die Produktion von integrierten Schaltungen, wobei das überschüssige Verdrahtungsmaterial nach der Metallisierung weggeätzt werden soll. Die Ätz-(Polier)-Lösung kann neben den genannten Kom-
10 ponenten zusätzlich abrasive Stoffe und Zusatzstoffe, beispielsweise Schwefelsäure, enthalten. Die Ätzrate ist abhängig vom pH-Wert, der Temperatur und der Art und Stärke der verwendeten Säuren. Die Lösung arbeitet mit einem pH-Wert im Bereich von 5-12.

15 Mit der Miniaturisierung werden auch im Bereich der Leiterplattentechnik neue Herausforderungen an die Oberflächen und ganz speziell an die Kupferoberflächen gestellt, welche beispielsweise die Grundlage für Endschichten bilden können, beispielsweise für Stromlos-Nickel-Gold, Chemisch-Zinn, Silber, Palladium und Kombinationen der genannten Metalle. Zum Aufbau feiner Leiterstrukturen
20 müssen Oberflächen erzeugt werden, die eine gute Haftfestigkeit für eine nachfolgende Metallisierung aufweisen.

Die Haftfestigkeit wird u.a. durch die Oberflächenstruktur des geätzten Kupfers bestimmt, wobei angenommen wird, dass eine um so höhere Haftfestigkeit er-
25 reicht ist, je gröber die Oberflächenstruktur der Kupferoberfläche ist. Daher ist bei glänzenden Kupferoberflächen eine geringere Haftfestigkeit zu erwarten.

Bei Anwendung der vorgenannten Ätzmittel wurde teilweise beobachtet, dass sich Probleme beim Abscheiden von Metallen, beispielsweise beim stromlosen Ab-
30 scheiden von Kupfer, Zinn, Silber, Nickel, Gold, Palladium und Wismut einstellen können. Diese Probleme bestehen darin, dass teilweise gar keine Abscheidung der genannten Metalle erreicht werden konnte und teilweise nur eine sehr ungleichmäßige Abscheidung.

Auf Grund von Fehlhafungen der aufzubringenden Metallschichten kann jedoch auf das Anätzen von Kupfer nicht verzichtet werden.

5 Im Zuge der hier durchgeführten Untersuchungen mit Ätzen, die glänzende Kupferoberflächen erzeugen, ist festgestellt worden, dass diese aber erhebliche Mängel aufweisen. Nach dem Ätzen bilden sich beim Überheben in die Spüle dunkle braune Flecken, die nach dem Dekapieren in Schwefelsäure matt sind. Der Arbeitsbereich der Ätzen ist sehr eng, so dass ein enormer analytischer Aufwand für die Badführung betrieben werden muss.

10

Mit den bekannten Verfahren und Behandlungslösungen ist es daher nicht möglich, folgende Anforderungen gleichzeitig zu erfüllen:

15

- i) Erzeugen einer ausreichend hohen Haftfestigkeit von metallischen Schichten, auch auf sehr schmalen Kupferleiterbahnen, die auf Substraten, beispielsweise Leiterplattenmaterial, Leadframes oder verschiedenen Kontakten, aufgebracht sind. Dieses wird gefordert, um ein Abplatzen oder anders geartetes Ablösen der aufgetragenen Metalle zu vermeiden.

20

- ii) Erzeugen einer möglichst glänzenden Kupferoberfläche für die nachfolgende Metallisierung, insbesondere um sehr feine Leiterstrukturen erzeugen zu können.

25

- iii) Gewährleisten einer ausreichenden Prozesssicherheit beim Überheben des Substrates in eine Spüle, so dass sich keine dunklen, braunen Flecken auf der Kupferoberfläche bilden.

30

Neben diesen Anforderungen sollen die geätzten Oberflächen auf den Leadframes zusätzlich gewährleisten, dass die außen liegenden Kontakte nahezu von Harzverunreinigungen frei bleiben bzw. diese minimiert werden, welche in Folge der beobachteten Epoxy Bleed Out Erscheinungen entstehen.

Weiterhin sollen Ätzen kostengünstig sein und in der Handhabung einfach.

Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die vorgenannten Anforderungen zu erfüllen, um die Nachteile der bekannten Lösungen und Verfahren zu vermeiden. Insbesondere sollen möglichst glänzende Kupferoberflächen erzeugt werden.

5

Gelöst werden diese Probleme durch die Lösung zum Ätzen nach Anspruch 1, das Verfahren nach Anspruch 16, die Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 23 und 25 und die Verwendung der Lösung nach Anspruch 12, 14 und 15. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

10

Die erfindungsgemäße Lösung dient zum Ätzen von Kupfer oder einer Kupferlegierung auf Substraten, vorzugsweise elektrischen Schaltungsträgern, insbesondere Leiterplatten, oder in der Halbleitertechnik, sowie zur Produktion von Leadframes und Kontakten, beispielsweise Steckleistenkontakten, sowie Kontakten in Schaltern und Steckverbindern, Buchsen und Steckern. Vorzugsweise dient die Ätzlösung zum Erzeugen einer für die nachträgliche Beschichtung mit Metallen geeigneten Kupferoberfläche. Die erfindungsgemäße Lösung ist eine Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 4 und niedriger. Sie ist frei von Sulfationen. Sie enthält:

15

20

- a) mindestens ein Oxidationsmittel, ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend Wasserstoffperoxid und Persäuren,
- b) mindestens einen Stoff, ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend aromatische Sulfonsäuren und eine Mischung aus aromatischen Sulfonsäuren und Salzen der aromatischen Sulfonsäuren, und
- c) mindestens eine N-heterozyklische Verbindung.

25

30

Organische Sulfonsäuren weisen auf Grund des Herstellungsverfahrens oftmals Restkonzentrationen von Sulfationen auf. Bisher wurde dieser Umstand nicht beachtet, da Sulfonsäuren oftmals gerade in Verbindung mit Schwefelsäure zum Ätzen verwendet werden. Allerdings hat sich herausgestellt, dass man nur mit sulfatfreier Sulfonsäure in Kombination mit den anderen Komponenten der erfindungsgemäßen Lösung glänzende Kupferschichten erzeugen kann.

Unter der erfindungsgemäßen Sulfationen-freien Lösung ist eine Lösung zu verstehen, die eine Konzentration von Sulfationen unter 0,2 % (m/m) aufweist. Zur quantitativen Bestimmung der Konzentration können bekannte Verfahren eingesetzt werden, beispielsweise die Ionenchromatographie oder die gravimetrische Bestimmung als Bariumsulfat. Weist die Lösung eine höhere Konzentration auf, muss die Konzentration der Sulfationen in der Lösung beispielsweise durch eine Fällung als Bariumsulfat unter den Wert von 0,2 % (m/m) gesenkt werden. Die aromatischen Sulfonsäuren selbst bilden keine schwerlöslichen Bariumsalze.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist einfach, leicht durchführbar und billig. Es dient zum Abscheiden von Metall auf die Oberfläche einer auf ein Substrat aufgetragenen Schicht aus Kupfer oder einer Kupferlegierung, umfassend folgende Verfahrensschritte:

- a) In Kontakt bringen der Oberfläche mit der erfindungsgemäßen Lösung und
- b) Beschichten der Oberfläche mit mindestens einem Metall.

Zu den Kupferoberflächen aufweisenden Substraten gehören insbesondere elektrische Schaltungsträger, Leadframes und Kontakte, wie Steckleistenkontakte, und Kontakten, beispielsweise Steckleistenkontakten, sowie Kontakte in Schaltern und Steckverbindern, Buchsen und Steckern.

Mit der erfindungsgemäßen Lösung wird eine Mikroätzwirkung entfaltet. Die Ätzrate beträgt 1–2 μm pro Minute bei 23°C. Durch die erfindungsgemäße Lösung gelingt es in hervorragender Weise, eine oxidfreie, glatte, lachsrote, seidenmatte bis glänzende Kupferoberfläche zu erzeugen. Ursache für dieses Erscheinungsbild sind die gebildeten, sehr kleinen Kupferkristalle, welche eine gleichmäßige Mikrostruktur auf der Metalloberfläche ausbilden und so für das optische Erscheinungsbild verantwortlich sind. Die Mikrostruktur von Metalloberflächen lässt sich beispielsweise durch die Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM - Atomic Force Microscope) untersuchen, die zugleich eine Aussage über die Reistruahigkeit der Oberfläche erlaubt. AFM-Messungen arbeiten auf der Grundlage der Messung der Stärke und Beiträge interpartikulärer Wechselwirkungen wie Van-der-Waals-Wechselwirkungen.

gen oder elektrostatischer Wechselwirkungen und erlauben, Oberflächenstrukturen im atomaren Größenbereich darzustellen. Sie haben gezeigt, dass nach Einsatz der erfindungsgemäßen Lösung beispielsweise eine Restrauhigkeit R_{\max} von 26 nm erzielt wurde. Die Oberfläche hatte sich gegenüber der geometrischen Fläche nur um 3,6 % vergrößert (gemessen an 10 μm x 10 μm großen Flächen).

Es hat sich gezeigt, dass sich die ermittelten Werte der Restrauhigkeit mit dem optischen Erscheinungsbild der Metalloberfläche gut korrelieren lassen. In der Tabelle 1 sind die ermittelten Werte der Restrauhigkeit dem optischen Erscheinungsbild gegenübergestellt.

Tabelle 1:

Restrauhigkeit R_{\max} [nm]	Optisches Erscheinungsbild
< 40	Glänzend
41-50	Seidenmatt bis Glänzend
51-79	Seidenmatt
> 80	Matt

Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass die Restrauhigkeit von der verwendeten Säurestärke der erfindungsgemäßen Lösung abhängt. Man kann feststellen, dass eine höhere Säurestärke zu einer größeren Restrauhigkeit und damit zu einer stärker vergrößerten Oberfläche führt und umgekehrt. Die Säurestärke kann auch die Ätzrate beeinflussen, welche ihrerseits einen Einfluss auf die Restrauhigkeit hat, wobei höhere Ätzraten vergleichsweise in der Regel höhere Restrauhigkeiten nach sich ziehen. Ausgehend von dieser Tatsache hat sich aber auch gezeigt, dass die Ätzrate nicht alleine für die Bildung möglichst glänzender Schichten verantwortlich ist. Vielmehr konnte deutlich festgestellt werden, dass die Verwendung der erfindungsgemäßen, insbesondere sulfatfreien, Lösung zu einem stark verbesserten Erscheinungsbild, d.h. zu einer viel stärker glänzenden Oberfläche auch bei gleich bleibender Ätzrate, führt.

Mit der erfindungsgemäßen Lösung und dem Verfahren können die Probleme, die sich bei der Anwendung der bekannten Mittel einstellen, beseitigt werden. Die durch die fortschreitende Miniaturisierung verlangten glänzenden Oberflächen werden durch die erfindungsgemäße Lösung herstellbar, ohne dass gleichzeitig
 5 die Haftfestigkeit der Folgemetallisierung leidet. Beim Überheben bilden sich keine braunen Flecken auf der glänzenden Oberfläche, was zudem die Haftfestigkeit weiter verbessert.

Überraschend ist, dass Harzverunreinigungen an den Kontaktflächen von
 10 Leadframes, die durch „Epoxy Bleed Out“ beim Eingießen in Kunststoff entstehen können, bei Verwendung der erfindungsgemäßen Lösung vor einer elektrolytischen Beschichtung mit Lotmetall, minimiert werden können.

Ein weiterer Vorteil einer metallisch glänzenden Oberfläche ohne Flecken ist, dass
 15 Probleme auf Grund einer matten und/oder fleckigen Oberfläche bei der Justage einer Photomaske auf dem Leitermuster vermieden werden. Nachteilige Effekte bei der nachfolgenden Beschichtung mit Metall, beispielsweise beim stromlosen Abscheiden von Wismut, Kupfer, Zinn, Silber, Nickel, Gold oder Palladium werden nicht beobachtet.

20

Auch das Problem, dass mit bekannten Lösungen teilweise gar keine Abscheidung von Metall oder teilweise nur eine ungleichmäßige Abscheidung erreicht wird, kann mit der erfindungsgemäßen Lösung behoben werden. Die Ursache der Probleme, die sich mit bekannten Ätzlösungen einstellen, liegt in der Erzeugung von Kupferoberflächen mit einer zu groben Textur, d.h. zu großen Rautiefen. Geht man beispielsweise von Kupferoberflächen mit einer Rautiefe von 1–2 μm aus,
 25 werden sich die Aufbauschichten, die üblicherweise 0,2–5 μm dick sind, der vorhandenen Textur anpassen. Die aus dem Aufbau resultierenden epitaktischen Einflüsse können nachgewiesen werden. Sie beeinflussen beispielsweise das Korrosionsverhalten von chemisch abgeschiedenem Nickel negativ. Aus den genannten
 30 Gründen sind daher so geätzte Oberflächen nicht für die Erstellung feiner Leiterstrukturen geeignet.

Der resultierende Kupferabtrag ist nur gering, so dass die Kupferschichtdicke nach dem Ätzen lediglich in engen Grenzen variiert. Ebenfalls vorteilhaft ist der geringe pH-Wert der Lösung von 4 und niedriger, da er den Einsatz der Lösung bei Verwendung von im Alkalischen löslichen Lötstoppresisten zulässt, im Gegensatz zu vielen Ätz-(Polier)-Lösungen aus dem Stand der Technik. Die Standzeit, d.h. die Kupferaufnahme einer solchen Ätze ohne Einbuße der Glanzbildung auf Kupferoberflächen, liegt im Bereich von 20 g/l und darüber, was ebenfalls im niedrigen pH-Wert begründet ist, ohne dass der Lösung Komplexbildner zugeführt werden müssen. Badführung, Analysen und die notwendigen Ergänzungen sind einfach zu handhaben.

Die erfindungsgemäße Lösung hat einen pH-Wert im Bereich von 4 und niedriger, vorzugsweise 3 und niedriger. Besonders bevorzugt ist ein Bereich von 2,2–1,8.

Um die beschriebene Ätzwirkung der erfindungsgemäßen Lösung zu erreichen, enthält der aromatische Teil der aromatischen Sulfonsäuren und der Salze der aromatischen Sulfonsäuren vorzugsweise mindestens eine Phenylgruppe, welche mit einem oder mehreren Resten substituiert sein kann, ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend Nitro, Amino, Hydroxy, Halogen, C₁₋₅-Alkyl-Reste und C₁₋₅-Alkoxy-Reste. Die Alkyl- und Alkoxyreste können ebenfalls substituiert sein, vorzugsweise mit Amino, Hydroxy und Halogen. Falls die Phenylgruppe mit mehreren Resten substituiert ist, können diese jeweils unabhängig voneinander gewählt werden. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend Benzolsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure und Aminobenzolsulfonsäure. Weiterhin ist Naphthalinsulfonsäure als Stoff bevorzugt. Unter den aromatischen Sulfonsäuren sind solche besonders bevorzugt, die eine vergleichsweise geringe Säurestärke aufweisen.

Die N-heterozyklischen Verbindungen sind vorzugsweise ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend Mono-N-, Di-N-, Tri-N- und Tetra-N – heterozyklische Verbindungen. Die Verbindungen können dabei insbesondere 5- oder 6-gliedrig sein. Vorzugsweise sind Verbindungen aus einer Gruppe geeignet, umfassend Pyridin, N-Methylpyrrolidon, Adenin, Guanin, Harnsäure, Imidazol, Pyrazol, Piperazin, Pyrrolidon, Pyrrolin, Triazol, Tetrazol und deren Derivate.

Durch die N-heterozyklischen Verbindungen in der erfindungsgemäßen Lösung wird die Ätzrate der Lösung nicht wesentlich beeinflusst.

- 5 Die in der Lösung enthaltenen Komponenten haben folgende bevorzugte Konzentrationsbereiche: aromatische Sulfonsäuren und die Salze der aromatischen Sulfonsäuren: bevorzugt 5–250 g/l, besonders bevorzugt 20–60 g/l, N-heterozyklische Verbindungen: bevorzugt 0,1–300 g/l, besonders bevorzugt 10–80 g/l, Wasserstoffperoxid (35 % (m/m)): bevorzugt 60–110 g/l, besonders bevorzugt 80–100 g/l, ganz besonders bevorzugt 100 g/l. Es versteht sich, dass die Ätzlösung grundsätzlich auch außerhalb der angegebenen Konzentrationsbereiche arbeitet. Die angegebenen Konzentrationsbereiche stellen daher nur Richtwerte dar.

- 15 Die verwendeten Persäuren sind aus einer Gruppe ausgewählt, umfassend organische und anorganische Persäuren, wobei bevorzugt Persäuren aus einer Gruppe ausgewählt sind, umfassend Perborsäure und Perbenzoesäure.

- 20 Die erfindungsgemäße Lösung kann neben den erwähnten Komponenten zusätzlich mindestens einen Hilfsstoff enthalten, welcher aus einer Gruppe ausgewählt ist, umfassend Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und deren Derivate. Durch Zugabe dieses Hilfsstoffes wird eine weitere Verkleinerung der Kupferkristalle beobachtet, was die Oberflächenvergrößerung zusätzlich minimiert und die Glanzwirkung der behandelten Oberfläche somit weiter verstärkt. Diese Hilfsstoffe weisen vorzugsweise einen Polymerisationsgrad von 100–1000 auf.

- 25 Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Kupferoberflächen vor der Behandlung mit der erfindungsgemäßen Lösung vorzugsweise zunächst gereinigt, um Kontaminationen von der Kupferoberfläche zu entfernen, die die Behandlung stören. Es können saure, herkömmliche Reinigungsflüssigkeiten eingesetzt werden. Üblicherweise werden oberflächenaktive Mittel und gegebenenfalls auch Komplexbildner, wie Triethanolamin, zu den wässrigen Reinigungsflüssigkeiten zugegeben, um eine verbesserte Reinigungswirkung zu erhalten. Vorzugsweise kann nach der Reinigung ein Spülschritt mit beispielsweise deionisiertem Wasser eingefügt werden.
- 30

Anschließend werden die Kupferoberflächen mit der erfindungsgemäßen Lösung behandelt, wobei die Lösung im Verfahren vorzugsweise bei einer Temperatur von 20-60°C betrieben wird. Die Behandlungszeit beträgt vorzugsweise 10-400 sec.

- 5 Je höher die Temperatur der Lösung während der Ätzbehandlung ist, desto schneller schreitet die Ätzreaktion voran. Daher wird in diesem Falle eine geringere Behandlungszeit benötigt, um ein bestimmtes Ätzergebnis zu erhalten. Aus technischen Gründen ist eine Ätztemperatur im Bereich von 20-25°C vorzuziehen, um das Verfahren leicht kontrollierbar zu halten, dabei liegt die bevorzugte Be-
- 10 handlungszeit bei 120 sec.

Anschließend können die Kupferoberflächen vorzugsweise mit Schwefelsäure, besonders bevorzugt 1 % (m/m) Schwefelsäure, in Kontakt gebracht werden. Vor der Metallisierung können die Oberflächen vorzugsweise gespült werden, insbesondere mit deionisiertem Wasser. Das abgeschiedene Metall ist vorzugsweise aus einer Gruppe ausgewählt, umfassend Wismut, Kupfer, Zinn, Gold, Silber, Palladium und Nickel, wobei das Metall besonders bevorzugt als Stromlos-Nickel-Gold oder Chemisch-Zinn gebildet wird.

- 15 20 Die aufgetragenen Metallschichten können beispielsweise als bond- und lötbare Kontaktflächen oder als elektrische Kontaktschichten für Drucktaster oder Steckkontakte dienen. Die Metallschichten können beispielsweise elektrochemisch, stromlos oder chemisch abgeschieden werden. Bevorzugt ist eine chemische Abscheidung durch einen Ladungsaustausch zwischen den Metallen, wobei ein Metall (hier Kupfer oder eine Kupferlegierung) teilweise in Lösung geht, während sich das in Lösung befindliche Metall abscheidet, beispielsweise Chemisch-Zinn. Weiterhin bevorzugt ist eine stromlose Abscheidung, z.B. Stromlos-Nickel-Gold.
- 25

- 30 Für die Bildung einer Stromlos-Nickel-Gold-Schicht wird die Kupferoberfläche zunächst mit einem Bad behandelt, mit dem Palladiumkeime auf die Oberfläche abgeschieden werden. Anschließend kann in einem nächsten Bad, das Nickelionen, beispielsweise in Form eines Sulfatsalzes, sowie ein Reduktionsmittel enthält, metallisiert werden. Als Reduktionsmittel wird üblicherweise ein Hypophosphitsalz, beispielsweise das Natriumsalz, oder die entsprechende Säure eingesetzt. In die-

sem Falle bildet sich eine Nickel/Phosphor-Schicht. Falls eine Nickel/Bor-Schicht gebildet werden soll, wird als Reduktionsmittel ein Boran eingesetzt, beispielsweise Dimethylaminoboran, oder ein Boranat, beispielsweise Natriumborhydrid. Falls reine Nickelschichten abgeschieden werden sollen, wird als Reduktionsmittel vorzugsweise Hydrazin oder ein Hydrazinderivat verwendet. Diese Bäder enthalten zusätzlich Komplexbildner, insbesondere organische Carbonsäuren, pH-Wert-Einstellmittel, wie Ammoniak oder Acetat, sowie Stabilisatoren, beispielsweise Schwefelverbindungen oder Bleisalze. Auf die stromlos abgeschiedene Nickelschicht wird die Goldschicht aufgebracht, beispielsweise in einem Ladungsaustauschverfahren oder stromlos, d.h. unter Verwendung eines Reduktionsmittels.

Für die Bildung einer chemischen Zinnschicht wird die Kupferoberfläche mit einer Lösung in Kontakt gebracht, die Zinn(II)-Ionen, beispielsweise Zinn(II)-Sulfat, eine Säure, beispielsweise Schwefelsäure, sowie ein Thioharnstoffderivat enthält. Die Zinnschicht bildet sich durch Ladungsaustauschreaktion auf der Kupferoberfläche, wobei sich Kupfer zugunsten von Zinn auflöst.

Die Behandlung der die Kupferoberflächen aufweisenden Substrate kann in üblichen Tauchanlagen durchgeführt werden. Bei der Behandlung von Leiterplatten hat es sich als besonders günstig herausgestellt, so genannte Durchlaufanlagen einzusetzen, bei denen die Leiterplatten auf einer horizontalen Transportbahn durch die Anlage geführt und dabei mit den Behandlungslösungen über geeignete Düsen, beispielsweise Sprüh- oder Schwalldüsen, in Kontakt gebracht werden. Die Leiterplatten können hierzu horizontal oder vertikal oder in jeder beliebigen anderen Ausrichtung gehalten werden.

In ähnlicher Weise kann die Behandlung von Kupferoberflächen aufweisenden Substraten, wie Leadframes, in Bandgalvanisier-Anlagen (RTR – reel-to-reel - Anlagen) durchgeführt werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

In allen Ätzlösungen der aufgeführten Beispiele, ausgenommen Vergleichsbeispiel 4a, wurde die Konzentration der enthaltenen Sulfationen mittels einer Bariumsulfat-

fatfällung unter eine Konzentration von 0,2 % (m/m) reduziert und entstandenes Bariumsulfat abfiltriert.

5 In den Beispielen wurden galvanisch mit Kupfer verstärkte Leiterplatten in folgender Weise behandelt:

1. Reinigen in einer sauren, herkömmlichen Reinigungsflüssigkeit,
2. Spülen in Wasser
3. Behandeln der Leiterplatten für jeweils 2 Minuten (s. Beispiele)
- 10 4. Tauchen in eine 1% (m/m) Schwefelsäure
5. Spülen in Wasser
6. Metallisieren mit stromlos Ni/P und anschließend chemisch-Gold mit üblichen Metallisierungslösungen

15 **Vergleichsbeispiel 1a:**

Es wurde eine wässrige Lösung durch Zusammenmischen folgender Bestandteile hergestellt:

20	Phenol-4-sulfonsäure (sulfatfrei)	50 g
	Wasserstoffperoxid 35 % (m/m)	100 g
	Auffüllen mit deionisiertem Wasser auf 1 l.	

25 Die Lösung wurde auf 23°C erhitzt. Dann wurden jeweils zwei Kupferfolien (Leiterplattenqualität) nach dem vorstehenden Verfahrensschema behandelt, wobei sie 120 sec lang in die Lösung eingetaucht wurden. Nach der Behandlung mit warmem deionisiertem Wasser wurde getrocknet. Eine Folie wurde zur Bestimmung der Reustraughigkeit verwendet, während die andere Folie entsprechend dem Verfahrensschema metallisiert wurde.

30

Die Kupferschicht der untersuchten Folie war seidenmatt bis glänzend und wies eine Reustraughigkeit von 44 nm auf. Beim Überheben in eine Spüle bildeten sich keine Flecken. Die Ätzrate betrug 0,66 µm/min. Nach einer Verzinnung konnte ein

haftfester Verbund zwischen der Kupferoberfläche und der aufgetragenen Zinnschicht beobachtet werden.

Vergleichsbeispiel 1b:

5

Vergleichsbeispiel 1a wurde mit einer Lösung wiederholt, die folgende Zusammensetzung aufwies:

	Toloul-4-sulfonsäure (sulfatfrei)	25 g
10	Wasserstoffperoxid 35 % (m/m)	100 g
	Auffüllen mit deionisiertem Wasser auf 1 l.	

15

Die Kupferschicht war seidenmatt und wies eine Reistrahigkeit von 63 nm auf. Beim Überheben bildeten sich keine Flecken. Die Ätzrate betrug 2,0 µm/min. Nach einer Versilberung konnte ein ausreichend haftfester Verbund zwischen der Kupferoberfläche und der aufgetragenen Silberschicht beobachtet werden.

20

Wie oben erwähnt, zeigt sich, dass sich die Ätzrate nach der Acidität der verwendeten Säure richtet, wie die Vergleichsbeispiele 1a und 1b zeigen. Phenol-4-sulfonsäure besitzt eine niedrigere Acidität und wies daraufhin eine viel geringere Ätzrate, verbunden mit der Bildung kleinerer Kupferkristalle, auf, was zu einer geringeren Reistrahigkeit im Vergleichsbeispiel 1a führte.

25

Vergleichsbeispiel 2:

Vergleichsbeispiel 1b wurde mit einer Lösung wiederholt, die folgende Zusammensetzung aufwies:

	Toloul-4-sulfonsäure (sulfatfrei)	25 g
30	Wasserstoffperoxid 35 % (m/m)	100 g
	Polyethylenglykol	
	(Polymerisationsgrad: 100—400)	25 ml
	Auffüllen mit deionisiertem Wasser auf 1 l.	

Die Kupferschicht war seidenmatt bis glänzend und wies eine Restrauhigkeit von 43 nm auf. Beim Überheben bildeten sich keine Flecken. Die Ätzrate betrug 1,8 $\mu\text{m}/\text{min}$. Nach einer Vernickelung konnte ein hafter Verbund zwischen der Kupferoberfläche und der aufgetragenen Nickelschicht beobachtet werden.

5

Die Zugabe von Polyethylenglykol im Vergleichsbeispiel 2 führte zu einem Absinken der Ätzrate und damit zu einer verringerten Restrauhigkeit im direkten Vergleich zu Vergleichsbeispiel 1b.

10 Beispiel 3 - Erfindungsgemäßes Beispiel:

Vergleichsbeispiel 1b wurde mit einer Lösung wiederholt, die folgende Zusammensetzung aufwies:

15	Toloul-4-sulfonsäure (sulfatfrei)	25 g
	Wasserstoffperoxid 35 % (m/m)	100 g
	Pyridin	30 ml

Auffüllen mit deionisiertem Wasser auf 1 l.

20 Die Kupferschicht war glänzend und wies eine Restrauhigkeit von 31 nm auf. Beim Überheben bildeten sich keine Flecken. Die Ätzrate betrug 1,5 $\mu\text{m}/\text{min}$. Nach einer stromlosen Palladium-Beschichtung konnte ein hafter Verbund zwischen der Kupferoberfläche und der aufgetragenen Palladiumschicht beobachtet werden.

25 Bei Verwendung der gleichen Sulfonsäure wie im Vergleichsbeispiel 1b und unter Zugabe einer N-heterozyklischen Verbindung entstand die erfindungsgemäße Lösung. Die Ätzrate ging gegenüber dem Vergleichsbeispiel 1b zurück, wobei sich die Größe der Kupferkristalle stark verringerte. Das führte dazu, dass die Restrauhigkeit stark absank und die Oberfläche entsprechend gleichmäßig glänzend erschien.

30

Vergleichsbeispiel 4a:

Vergleichsbeispiel 1a wurde mit einer Lösung wiederholt, die folgende Zusammensetzung aufwies:

5

Benzolsulfonsäure (techn.~ 2% (m/m) H ₂ SO ₄)	25 g
Wasserstoffperoxid 35 % (m/m)	100 g
Pyridin	30 ml
Auffüllen mit deionisiertem Wasser auf 1 l.	

10

Die Kupferschicht war matt und wies eine Restrauigkeit von 88 nm auf. Beim Überheben bildeten sich keine Flecken. Die Ätzrate betrug 1,2 µm/min bei einer Temperatur von 25°C. Nach einer Beschichtung mit Wismut konnte ein hafter Verbund zwischen der Kupferoberfläche und der aufgetragenen Wismutschicht beobachtet werden.

15

Hier zeigte sich, dass die Ätzrate zwar gering war, sich aber keine glänzende Oberfläche bildete. Auch durch Zugabe einer N-heterozyklischen Verbindung verbesserte sich das Ätzbild nicht. Mit diesem Beispiel konnte der Einfluss einer nicht-erfindungsgemäßen Sulfat enthaltenden Sulfonsäure gezeigt werden. Die Lösung verhielt sich wie eine Schwefelsäure-Ätzlösung.

20

Beispiel 4b - Erfindungsgemäßes Beispiel:

25

Vergleichsbeispiel 4a wurde mit einer Lösung wiederholt, die folgende Zusammensetzung aufwies:

30

Benzolsulfonsäure (sulfatfrei)	25 g
Wasserstoffperoxid 35 % (m/m)	100 g
Pyridin	30 ml
Auffüllen mit deionisiertem Wasser auf 1 l.	

Die Kupferschicht war seidenmatt bis glänzend und wies eine Restrauigkeit von 45 nm auf. Beim Überheben bildeten sich keine Flecken. Die Ätzrate betrug

1,3 $\mu\text{m}/\text{min}$. Nach einer chemischen Goldbeschichtung konnte ein hafter Verbund zwischen der Kupferoberfläche und der aufgetragenen Goldschicht beobachtet werden.

- 5 In diesem Beispiel wird verdeutlicht, welche positive Wirkung die erfindungsgemäße Lösung mit einer sulfatfreien Sulfonsäure im direkten Vergleich mit Vergleichsbeispiel 4a auf das Ätzbild hat. Die Ätzrate war vergleichbar, allerdings konnte die Restrauigkeit nahezu halbiert werden, was zu einer optisch stark verbesserten Oberfläche führte.

Patentansprüche:

- 5 1. Lösung zum Ätzen von Kupfer oder einer Kupferlegierung, die einen pH-Wert im Bereich von 4 und niedriger hat und frei ist von Sulfationen, enthaltend:

 - a) mindestens ein Oxidationsmittel, ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend Wasserstoffperoxid und Persäuren,
 - b) mindestens einen Stoff, ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend aromatische Sulfonsäuren und eine Mischung aus aromatischen Sulfonsäuren und Salzen der aromatischen Sulfonsäuren, und
 - 10 c) mindestens eine N-heterozyklische Verbindung.
- 15 2. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Stoff in einer Konzentration von 5–250 g/l vorliegt.
3. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine N-heterozyklische Verbindung in einer Konzentration von 0,1–300 g/l vorliegt.
- 20 4. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Salz der aromatischen Sulfonsäuren ausgewählt ist aus einer Gruppe, umfassend Natrium- und Kaliumsalze.
- 25 5. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der aromatische Teil der aromatischen Sulfonsäuren und der Salze der aromatischen Sulfonsäuren mindestens eine Phenylgruppe enthält.
- 30 6. Lösung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Phenylgruppe mit einem oder mehreren Resten substituiert ist, ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend Nitro, Amino, Hydroxy, Halogen, C₁₋₅-Alkyl-Reste und C₁₋₅-Alkoxy-Reste.
7. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatische Sulfonsäure ausgewählt ist aus einer Gruppe, umfas-

send Benzolsulfonsäure, Phenolsulfonsäuren, Toluolsulfonsäuren und Aminobenzolsulfonsäuren.

- 5 8. Lösung nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatische Sulfonsäure Naphthalinsulfonsäure ist.
- 10 9. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine N-heterozyklische Verbindung ausgewählt ist aus einer Gruppe, umfassend Mono-N-, Di-N-, Tri-N- und Tetra-N – heterozyklische Verbindungen.
- 15 10. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine N-heterozyklische Verbindung ausgewählt ist aus einer Gruppe, umfassend Pyridin, N-Methylpyrrolidon, Adenin, Guanin, Harnsäure, Imidazol, Pyrazol, Piperazin, Pyrrolidon, Pyrrolin, Triazol, Tetrazol und deren Derivate.
- 20 11. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung mindestens einen Hilfsstoff enthält, ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und deren Derivate.
- 25 12. Verwendung der Lösung nach einem der Ansprüche 1-11 bei der Produktion von elektrischen Schaltungsträgern oder in der Halbleitertechnik in Vertikal- und/oder Horizontalanlagen.
13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrischen Schaltungsträger Leiterplatten sind.
- 30 14. Verwendung der Lösung nach einem der Ansprüche 1-11 bei der Produktion von Leadframes in RTR-Anlagen.

15. Verwendung der Lösung nach einem der Ansprüche 1-11 bei der Produktion von Steckleistenkontakten und Kontakte in Schaltern, Steckverbindern, Buchsen und Steckern.

5 16. Verfahren zum Abscheiden von Metall auf die Oberfläche einer auf ein Substrat aufgebracht Schicht aus Kupfer oder einer Kupferlegierung, umfassend folgende Verfahrensschritte:

a) In Kontakt bringen der Oberfläche mit der Lösung nach einem der Ansprüche 1-11 und

10 b) Beschichten der Oberfläche mit mindestens einem Metall.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat aus einer Gruppe ausgewählt ist, umfassend elektrische Schaltungsträger, Leadframes, Steckleistenkontakten und Kontakte in Schaltern, Steckverbindern, Buchsen und Steckern.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 und 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung bei einer Temperatur von 20–60°C betrieben wird.

20 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16-18, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Verfahrensschritt a) das Substrat mit einer sauren Reinigungsflüssigkeit in Kontakt gebracht wird.

25 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16-19, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Verfahrensschritt b) das Substrat mit Schwefelsäure in Kontakt gebracht wird.

30 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16-20, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Metall ausgewählt ist aus einer Gruppe, umfassend Kupfer, Zinn, Gold, Silber, Palladium, Wismut und Nickel.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Metall als Stromlos-Nickel-Gold oder Chemisch-Zinn gebildet wird.

23. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 16-22 bei der Produktion von elektrischen Schaltungsträgern oder in der Halbleitertechnik in Vertikal- und/oder Horizontalanlagen.

5

24. Anwendung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrischen Schaltungsträger Leiterplatten sind.

25. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 16-22 bei der Produktion von Leadframes in RTR-Anlagen.

10

Lösung zum Ätzen von Kupferoberflächen und Verfahren zum Abscheiden von Metall auf Kupferoberflächen

Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft eine Lösung zum Ätzen von Kupfer oder einer Kupferlegierung zum Erzeugen einer möglichst glänzenden Kupferoberfläche für eine nachfolgende Metallisierung, die einen pH-Wert im Bereich von 4 und niedriger hat und frei ist von Sulfationen, enthaltend: a) mindestens ein Oxidationsmittel, ausgewählt

10

aus einer Gruppe, umfassend Wasserstoffperoxid und Persäuren, b) mindestens einen Stoff, ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend aromatische Sulfonsäuren und eine Mischung aus aromatischen Sulfonsäuren und Salzen der aromatischen Sulfonsäuren, und c) mindestens eine N-heterozyklische Verbindung, sowie ein

15

Verfahren zum Abscheiden von Metall auf die Oberfläche einer auf ein Substrat aufgetragenen Schicht aus Kupfer oder einer Kupferlegierung, umfassend folgende Verfahrensschritte: a) In Kontakt bringen der Oberfläche mit der erfindungsgemäßen Lösung und b) Beschichten der Oberfläche mit mindestens einem Metall.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.